(5) Int. CI.7: C 07 D 401/06

C 07 D 401/14 A 01 N 43/34

(19) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**



DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT Offenlegungsschrift _® DE 102 19 036 A 1

(21) Aktenzeichen: 102 19 036.4 (2) Anmeldetag: 29. 4.2002 (43) Offenlegungstag: 6.11.2003

(71) Anmelder:

Bayer CropScience AG, 40789 Monheim, DE

(72) Erfinder:

Schwarz, Hans-Georg, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Hoischen, Dorothee, Dr., 40474 Düsseldorf, DE; Kather, Kristian, Dr., 50735 Köln, DE; Müller, Klaus-Helmut, Dr., 40593 Düsseldorf, DE; Drewes, Mark Wilhelm, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Dahmen, Peter, Dr., 41470 Neuss, DE; Feucht, Dieter, Dr., 40789 Monheim, DE; Pontzen, Rolf, Dr., 42799 Leichlingen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Substituierte Pyridylketone
- Neue substituierte Pyridylketone der Formel

(I),

in welcher

A, R, X, Y, Z und n, die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben.

Verfahren zur Herstellung dieser neuen Stoffe und deren Verwendung als Pflanzenbehandlungsmittel, insbesondere als Herbizide.

Neue Zwischenprodukte der Formeln

$$(R)_{n} \xrightarrow{O} A \xrightarrow{A} (II)$$

und

$$(R)_n$$
 $(VI)_n$

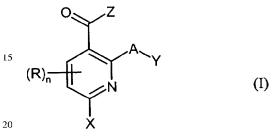
sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue substituierte Pyridylketone, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Pflanzenbehandlungsmittel, insbesondere als Herbizide.

[0002] Es ist bereits bekannt, dass bestimmte substituierte Pyridylketone herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. WO-A-01/66522, WO-A-00/39094, WO-A-00/15615, WO-A-96/17829, WO-A-96/14285/EP-A-791572, WO-A-93/01171/EP-A-641780, JP-A-0429973 – zitiert in Chem. Abstracts 116:230216, JP-A-03052862 – zitiert in Chem. Abstracts 115:226166, WO-A-91/00260/EP-A-432275, JP-A-03038586 – zitiert in Chem. Abstracts 115:293323). Die Wirkung dieser Verbindung ist jedoch nicht allen Belangen tzfriedenstellend.

[0003] Es wurden nun die neuen subtituierten Pyridylketone der Formel (I)



in welcher

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

A für gegebenenfalls durch O (Sauerstoff), S (Schwefel), SO oder SO₂ unterbrochenes Alkandiyl oder für α- oder ωOxaalkandiyl, α,ω-Dioxaalkandiyl, oder α- oder ω-Thiaalkandiyl oder α,ω-Dithiaalkandiyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,

X für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht, Y für einen gegebenenfalls durch Hydroxy, Mercapto, Cyano,

Halogen, durch jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen,

durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen,

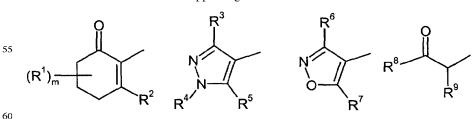
durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkenylthio oder Alkenylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- bzw. Alkinylgruppen,

durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkyl, Cycloalkylalkoxy, Cycloalkylalkylthio oder Cycloalkylalkylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Cycloalkylgruppen und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder

durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, Phenyloxy, Phenylthio, Phenylamino, Benzyl, Benzyloxy, Benzylthio oder Benzylamino

substituierten 4- bis 12-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten, monocyclischen oder bicyclischen, Heterocyclus steht, welcher 1 bis 4 Stickstoffatome und gegebenenfalls zusätzlich ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine SO-Gruppierung oder eine SO₂-Gruppierung, 1 bis 3 Oxo-Gruppen (C=O), 1 bis 3 Thioxo-Gruppen (C=S) oder 1 bis 3 Cyanimino-Gruppen (C=N-CN) als Bestandteile des Heterocyclus enthält, über ein Stickstoffatom mit A verknüpft ist und

Z für eine der nachstehenden Gruppierungen steht



wobei

m für die Zahlen 0 bis 6 steht,

 R^1 für Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für Phenyl steht, oder – für den Fall, dass m für 2 bis 6 steht – gegebenenfalls auch zusammen mit einem zweiten Rest R^1 für Sauerstoff oder Alkandiyl (Alkylen) mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen steht,

 R^2 für Hydroxy, Formyloxy, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfo-

nyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy, Alkylsulfonyloxy oder Alkylsulfonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylakoxy, Arylsulfonyloxy, Arylsulfonylamino, Arylalkoxy, Arylalkylsulfinyl oder Arylalkylsulfonyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für eine Gruppierung Y' – wobei Y' die oben für Y angegebene Bedeutung hat, jedoch nicht in jedem Einzelfall mit Y identisch ist – steht,

 R^3 für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C_1 - C_4 -Alkylsulfin, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylsulfinyl, Alkylsulfinyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

 R^4 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloallcylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfonyl substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

R⁵ für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkoxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy oder Alkylsulfonyloxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Arylalkoxy, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy oder Arylsulfonyloxy mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

 R^6 für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

 R^7 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

 R^8 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, und

40

45

 R^9 für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,

einschließlich aller möglichen tautomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und der möglichen Salze bzw. Säure- oder Basen-Addukte der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) – gefunden.

[0004] In den vorstehenden und nachfolgenden Definitionen gelten, sofern nicht anders ausgeführt, die nachfolgenden Definitionen:

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl, Alkandiyl, Alkenyl oder Alkinyl, auch in Verknüpfung mit Hetroatomen, wie beispielsweise Alkoxy, Alkylthio oder Alkylamino sind jeweils geradkettig oder verzweigt. Bevorzugt sind, falls nicht anders angegeben, Kohlenwasserstoffketten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

[0005] Cycloalkyl steht für gesättigte, carbocyclische Verbindungen, die gegebenenfalls mit weiteren carbocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen ein polycyclisches Ringsystem bilden. Bevorzugt sind, falls nicht anders angegeben, Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl.

[0006] Aryl steht für aromatische, mono- oder polycyclische Kohlenwasserstoffringe, wie z. B. Phenyl, Naphthyl, Anthranyl, Phenanthryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl.

[0007] Heterocyclyl steht für gesättigte, ungesättigte oder aromatische, ringförmige Verbindungen, in denen mindestens ein Ringglied ein Heteroatom, d. h. ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom, ist. Enthält der Ring mehrere Heteroatome, können diese gleich oder verschieden sein. Heteroatome sind bevorzugt Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Enthält dieser Ring mehrere Sauerstoffatome, stehen diese nicht benachbart. Gegebenenfalls bilden die ringförmigen Verbindungen mit weiteren carbocyclischen oder heterocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen gemeinsam ein polycyclisches Ringsystem. Ein polycyclisches Ringsystem kann über den heterocyclischen Ring oder einen ankondensierten earbocyclischen Ring verknüpft sein. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische Ringsysteme, insbesondere monocyclische Ringsysteme mit 5 bis 6 Ringgliedern und bicyclischen Ringsysteme mit 7 bis 9 Ringgliedern.

[0008] Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten gegebenenfalls ein oder mehrere asymmetrisch substituierte Kohlenstoffatome und können deshalb in verschiedenen enantiomeren (R- und S-konfigurierten Formen) bzw. diasteromeren Formen vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die verschiedenen möglichen einzelnen enantiomeren bzw. stereoisomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wie auch die Gemische

dieser stereoisomeren Verbindungen.

[0009] Bevorzugte Substituenten bzw. bevorzugte Bereiche der oben und nachstehend aufgeführten Formeln vorhandenen Reste werden im Folgenden definiert.

n steht bevorzugt für die Zahlen 0 oder 1.

5 A steht bevorzugt für gegebenenfalls durch O, SO oder SO₂ unterbrochenes Alkandiyl oder für α- oder ω-Oxaalkandiyl, α,ω-Dioxaalkandiyl, α- oder ω-Thiaalkandiyl oder α,ω-Dithiaalkadiyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.
R steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls

durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen.

X steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen. Y steht bevorzugt für einen gegebenenfalls durch Hydroxy, Mercapto, Cyano, Halogen,

durch jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfinyl substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils bis zu 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen,

durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils bis zu 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen,

durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkenylthio oder Alkenylamino mit jeweils bis zu 5 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- bzw. Alkinylgruppen,

durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkyl, Cycloalkylalkoxy, Cycloalkylalkylthio oder Cycloalkylalkylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Cycloalkylgruppen und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder

durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄ Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, Phenyloxy, Phenylthio, Phenylamino, Benzyl, Benzyloxy, Benzylthio oder Benzylamino substituierten 4- bis 12-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten, monocyclischen oder bicyclischen, Heterocyclus, welcher 1 bis 4 Stickstoffatome und gegebenenfalls zusätzlich ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine SO-Gruppierung,

eine SO₂-Gruppierung, 1 oder 2 Oxo-Gruppen (C=O), Thioxo-Gruppen (C=S) oder Cyanimino-Gruppen (C=N-CN) als Bestandteile des Heterocyclus enthält und welcher über ein Stickstoffatom mit A verknüpft ist.

Z steht bevorzugt für eine der nachstehenden Gruppierungen

$$(R^1)_m \xrightarrow{Q} R^2 \qquad R^4 \xrightarrow{R^5} \qquad Q \xrightarrow{R^6} \qquad Q^8 \xrightarrow{R^9}$$

wobei

35

40

m für die Zahlen 0 bis 5 steht,

 R^1 für Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, oder für Phenyl steht, oder – für den Fall, dass m für 2 bis 5 steht – gegebenenfalls auch zusammen mit einem zweiten Rest R^1 für Sauerstoff oder Alkandiyl (Alkylen) mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

R² für Hydroxy, Formyloxy, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-Ca-Alkylsulfonyl substituiertes Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkylsulfonyloxy oder Alkylsulfonyloxy mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-Ca-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Aryloxy, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonyloxy, Arylsulfonyloxy, Arylsulfonyloxy, Arylsulfonylamino, Arylalkoxy, Arylalkylthio, Arylalkylsulfinyl oder Arylalkylsulfonyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für eine Gruppierung Y' – wobei Y' die oben für Y als bevorzugt angegebene Bedeutung hat, jedoch nicht in jedem Einzelfall mit Y identisch ist – steht,

 R^3 für Wasserstoff, Cyano, Čarbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl, Alkoxy, Alkylsulfinyl, Alkylsulfinyl, Alkylsulfinyl oder C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, Alkylsulfinyl, Alkylsulfinyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R⁴ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C

logenalkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfinyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfonyl substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

R⁵ für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkoxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy oder Alkylsulfonyloxy mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Arylalkoxy, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy oder Arylsulfonyloxy mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

 R^6 für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht,

 R^7 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

 R^8 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, und

20

60

 R^9 für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht.

n steht besonders bevorzugt für die Zahlen 0 oder 1.

A steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch O, S, SO oder SO_2 unterbrochenes Alkandiyl oder für α - oder ω -Oxaalkandiyl oder α - oder ω -Thiaalkandiyl mit jeweils 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatomen.

R steht besonders bevorzugt für Nitro, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 -Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen.

X steht besonders bevorzugt für Nitro, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 -C₃-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen.

Y steht besonders bevorzugt für einen gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, durch jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₃-Alkylky, C₁-C₃-Alkylkylhio, C₁-C₃-Alkylsulfinyl oder C₁-C₃-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkenylthio oder Alkenylamino mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- bzw. Alkinylgruppen, durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₃-Alkyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkyl, Cycloalkylalkoxy, Cycloalkylalkylthio oder Cycloalkylalkylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Cycloalkylgruppen und gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, Phenyloxy, Phenylthio, Phenylamino, Benzyl, Benzyloxy, Benzylthio oder Benzylamino substituierten 4- bis 12-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten, monocyclischen oder bicyclischen, über N (ein Stickstoffatom) mit A verknüpften Heterocyclus, welcher 1 bis 4 Stickstoffatome und gegebenenfalls zusätzlich ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine SO-Gruppierung, eine SO₂-Gruppierung, 1 oder 2 Oxo-Gruppen (C=O), 1 oder 2 Thioxo-Gruppen (C=S), oder eine Cyanimino-Gruppe (C=N-CN) als Bestandteile des Heterocyclus enthält und welcher über ein Stickstoffatom mit A verknüpft ist.

Z steht besonders bevorzugt für eine der nachstehenden Gruppierungen

$$(R^{1})_{m} \xrightarrow{R^{2}} R^{4} \xrightarrow{R^{5}} R^{5}$$

wobei

m für die Zahlen 0 bis 4 steht,

 R^1 für Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Alkylthio, C_1 - C_3 -Alkylsulfinyl oder C_1 - C_3 -Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder für Phenyl steht, oder – für den Fall, dass m für 2 bis 5 steht – gegebenenfalls auch zusammen mit einem zweiten Rest R^1 für Sauerstoff oder Alkandiyl (Alkylen) mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen steht,

R² für Hydroxy, Formyloxy, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylsulfinyl oder C₁-C₃-Alkylsulfonyl substituiertes Alkoxy, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkylsulfonyloxy oder Alkylsulfonyloxy oder Alkinyloxy oder Alkinyloxy

- mit jeweils 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylsulfinyl, C₁-C₃-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₃-Alkylsulfinyl oder C₁-C₃-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Aryloxy, Arylthio, Arylsulfinyl, Arylsulfonyl, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy, Arylsulfonyloxy, Arylsulfonylamino, Arylalkoxy, Arylalkylthio, Arylalkylsulfinyl oder Arylalkylsulfonyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für eine Gruppierung Y' wobei Y' die oben für Y als besonders bevorzugt angegebene Bedeutung hat, jedoch nicht in jedem Einzelfall mit Y identisch ist steht,
- R³ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C₁-C₃-Alkyn, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkylsulfinyl oder C₁-C₃-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkyl sulfonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₃-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- R⁴ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkylsulfinyl oder C₁-C₃-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 3 bis 4 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₃-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkylsulfinyl, C₁-C₃-Alkyl
- C₃-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, R⁵ für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls Cyano, Halogen, C₁-C₃-Alkoxy oder C₁-C₃-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkoxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy oder Alkylsulfonyloxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituier-
- tes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 3 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylsulfinyl, C₁-C₃-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₃-Alkylsulfinyl, C₁-C₃-Alkylsulfonyl oder C₁-C₃-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Arylalkoxy, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy oder Arylsulfonyloxy mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Allcylteil steht,
- 30 R⁶ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl; Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
 - R^7 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_3 -Alkyl substituiertes. Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.
 - R^8 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_3 -Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_3 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, und
- R⁹ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₃-Al koxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht.
 - A steht ganz besonders bevorzugt für Methylen, Ethan-1,2-diyl (Dimethylen), 1-Oxa-ethan-1,2-diyl, 2-Oxa-ethan-1,2-diyl, 1-Thiaethan-1,2-diyl, 2-Thiaethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Propan-1,3-diyl (Trimethylen), 1-Oxapropan-1,3-diyl, 2-Oxa-propan-1,3-diyl, 3-Oxa-propan-1,3-diyl, 1-Thiapropan-1,3-diyl oder 3-Thiapropan-1,3-diyl.
- R steht ganz besonders bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino oder Dimethylaminosulfonyl.
- X steht ganz besonders bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino oder Dimethylaminosulfonyl.
- oder für Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino oder Dimethylaminosulfonyl.

 Y steht ganz besonders bevorzugt für einen gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, durch jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propoyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Acetyl, Propionyl, n-oder i-Butyroyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl,
- Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino oder Diethylamino, durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Ethenyl,
 Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Propenyloxy, Butenyloxy, Propenylthio, Butenylthio, Propenylamino oder Butenylamino, durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclopropylthio, Cyclopentylthio, Cyclopentylthio, Cyclopentylthio, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino
- mino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexyhnethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclopentylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclopentylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Phenyl, Phenyloxy, Phenylthio, Phenylamino, Ben-

zyl, Benzyloxy, Benzylthio oder Benzylamino substituierten über Stickstoff mit A verknüpften Heterocyclus aus der Reihe Pyrrolidinyl, Oxopyrrolidinyl, Pyrrolyl, Indolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Imidazolinyl, Imidazolidinyl, Oxoimidazolinyl, 2-Oxo-1,3-diaza-cyclopentyl, 2-Oxo-1,3-diaza-cyclopentyl (2-Oxo-oxazolidinyl), 1,2-Oxaza-cyclopentyl (Isoxazolidinyl), 1,2-Oxaza-cyclohexyl, Thiazolidinyl, Cyaniminothiazolidinyl, Oxotriazolinyl, Thioxotriazolinyl, Oxotetrazolinyl, Piperidinyl, Oxopiperidinyl, 2-Oxo-1,3-diaza-cyclohexyl, 2-Oxo-1-aza-cycloheptyl, 2-Oxo-1,3-diaza-cycloheptyl, Morpholinyl, Piperazinyl.

Z steht ganz besonders bevorzugt für eine der nachstehenden Gruppierungen

$$(R^{1})_{m} \xrightarrow{R^{2}} R^{4} \xrightarrow{R^{5}} R^{5}$$

wobei

m für die Zahlen 0 bis 3 steht,

R¹ für Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, oder für Phenyl steht, oder – für den Fall, dass m für 2 bis 3 steht – gegebenenfalls auch zusammen mit einem zweiten Rest R¹ für Sauerstoff, Methylen oder Dimethylen (Ethan-1,2-diyl) steht.

R² für Hydroxy, Chlor, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Bethylsulfinyl, Methylsulfinyl, Methylsulfinyl, Methylsulfinyl, Bethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Acetyloxy, Propionyloxy, n- oder i-Propoloxy, Methoxycarbonyloxy, Bethoxycarbonyloxy, Methoxycarbonyloxy, Methoxycarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Bthyl, n- oder i-Propyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlordifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, n- oder i- Propylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl substituiertes Phenyloxy, Phenylthio, Phenylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Phenylsulfinyl oder Phenylmethylsulfonyl steht,

R³ für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

R⁴ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethylsulfinyl, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Trifluormethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl oder Trifluormethylsulfonyl substituiertes Phenyl oder Phenylmethyl steht,

R⁵ für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxy-carbonyl substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Acetyloxy, Propionyloxy, n- oder i-Butyroyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, n- oder i-Propoxycarbonyloxy, Methylaminocarbonyloxy, Ethylaminocarbonyloxy, m- oder i-Propylaminocarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy oder Butinyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Trifluormethylsulfinyl, Methylsulfinyl, Ethylsulfonyl oder Trifluormethylsulfonyl substituiertes Phenylmethoxy, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonyloxy steht,

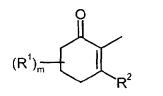
R⁶ für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylsthio, Ethylsthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl steht, R⁷ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclopentyl steht,

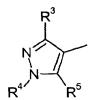
 R^8 für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, und

R⁹ für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl steht.

[0010] Besonders hervorgehoben seien Verbindungen der Formel (I) in welcher

n, A, X und Y die vorstehend genannten Bedeutungen hat und Z für eine der nachstehenden Gruppierungen steht





20 wobei

15

m für die Zahlen 0 bis 3 steht,

R¹ für Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl, Ethyl, Methylthio, Ethylthio, oder für Phenyl steht,

R² für Hydroxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfony oder Ethylsulfonyl substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Acetyloxy, Propionyloxy, n- oder i-Butyroyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, n- oder i-Propoxycarbonyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Methylsulfonyloxy, Methylsulfonyloxy, Methylsulfonyloxy, Methylsulfonyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Methoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Trifluormethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Trifluormethylsulfinyl, Bethylsulfonyl, Phenylsulfonyl substituiertes Phenyloxy, Phenylthio, Phenylcarbonyloxy, Phenylsulfonyloxy, Phenylsulfonylamino, Phenylmethoxy, Phenylmethylthio steht,

R³ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfinyl oder Ethylsulfinyl substituiertes Methyl oder Ethyl, für Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfinyl, Methylsulfinyl, Methylsulfinyl, Methylsulfinyl, Methoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, oder für Cyclopropyl steht,

40 R⁴ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

R⁵ für Hydroxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxy-carbonyl substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, für Acetyloxy, Propionyloxy, n- oder i-Butyroyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, n- oder i-Propoxycarbonyloxy, Methylaminocarbonyloxy, Ethylaminocarbonyloxy, n- oder i-Propylaminocarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy oder Butinyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Trifluormethylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Trifluormethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl oder Trifluormethylsulfonyl substituiertes Phenylmethoxy, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylmethoxy oder Phenylsulfonyloxy steht.

[0011] Weiterhin besonders hervorgehoben seinen Verbindungen der Formel (I) in denen

n, R, A, X und Z die vorstehend genannten Bedeutungen hat und

Y für einen gegebenenfalls durch Hydroxy, Mercapto, Cyano, Halogen, durch jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C_1 - C_4 -Alkylsulfin, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen,

durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen,

durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkenylthio oder Alkenylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- bzw. Alkinylgruppen,

durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄ Alkyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylhio, Cycloalkylamino, Cycloalkylalkyl, Cycloalkylalkoxy, Cycloalkylalkylhio oder Cycloalkylalkylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Cycloalkylgruppen und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder

durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, Phenyloxy, Phenylthio, Phenylamino, Benzyl, Benzyloxy, Benzylthio oder Benzylamino substituierten 4- bis 12-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten, monocyclischen oder bicyclischen, Heterocyclus steht, welcher 1 bis 3 Stickstoffatome, eine Oxo-Gruppe und gegebenenfalls zusätzlich ein Sauerstoffatom, ein Schwe-

felatom, eine SO-Gruppierung oder eine SO₂-Gruppierung, 1 oder 2 Oxo-Gruppen (C=O), 1 oder 2 Thioxo-Gruppen (C=S) oder 1 bis 3 Cyanimino-Gruppen (C=N-CN) als Bestandteile des Heterocyclus enthält und über ein Stickstoffatom mit A verknüpft ist.

[0012] Weiterhin besonders hervorgehoben seinen Verbindungen der Formel (I) in denen

n für die Zahl 0 steht, A für Methylen steht,

X für Chlor, Cyano, Methoxy, Methylsulfonyl oder Trifluormethyl steht,

Y für jeweils gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, 1-, s- oder t-Butyl substituiertes 2-Oxo-1,3-diaza-cyclopentyl oder 2-Oxo-1,3-diaza-cyclopexyl oder für gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio substituiertes Oxotriazolinyl oder Oxotetrazolinyl steht, und

Z für eine der nachstehenden Gruppierungen steht

wobei

R² für Hydroxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfony oder Ethylsulfonyl substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Acetyloxy, Propionyloxy, n- oder i-Butyroyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, n- oder i-Propoxycarbonyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Methylsulfonyloxy, Methylsulfonyloxy, Methylsulfonyloxy, Methylsulfonyloxy, Methylsulfonyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Trifluormethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Trifluormethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl substituiertes Phenyloxy, Phenylthio, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonyloxy, Phenylsulfonyloxy, Phenylsulfonylamino, Phenylmethoxy, Phenylmethylthio steht,

R³ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Methyl oder Ethyl, für Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, oder für Cyclopropyl steht,

R⁴ für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

R⁵ für Hydroxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxy-carbonyl substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, für Acetyloxy, Propionyloxy, n- oder i-Butyroyloxy, Methoxycarbonyloxy, Ethoxycarbonyloxy, n- oder i-Propoxycarbonyloxy, Methylaminocarbonyloxy, Ethylaminocarbonyloxy, n- oder i-Propylaminocarbonyloxy, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n- oder i-Propylsulfonyloxy, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy oder Butinyloxy, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Trifluormethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Trifluormethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl oder Trifluormethylsulfonyl substituiertes Phenylmethoxy, Phenylcarbonyloxy, Phenylcarbonylmethoxy oder Phenylsulfonyloxy steht.

[0013] Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt. [0014] Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

[0015] Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangs- oder Zwischenprodukte. Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden. Außerdem können einzelne Definitionen entfallen.

[0016] Die neuen substituierten Pyridylketone der Formel (I) zeichnen sich durch starke und selektive herbizide Wirksamkeit aus.

[0017] Man erhält die neuen substituierten Pyridylketone der Formel (I), wenn man substituierte Pyridincarbonsäuren der allgemeinen Formel (II)

65

60

40

5

$$(R)_{n}$$
 $(R)_{N}$
 (II)

in welcher

n, A, R, X und Y die oben angegebene Bedeutung haben

oder reaktionsfähige Derivate hiervon, wie z. B. entsprechende Säurehalogenide, Säurecyanide oder Ester – mit Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

H-Z (III)

in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Dehydratisierungsmittels sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel umsetzt, und gegebenenfalls im Anschluss an die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens an den so erhaltenen Verbin-

dungen der allgemeinen Formel (I) im Rahmen der Substituentendefinition Folgeumsetzungen (beispielsweise Substitutions-, Oxidations- oder Reduktionsreaktionen) zur Umwandlung in andere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach üblichen Methoden durchführt.

[0018] Verwendet man beispielsweise 6-Chlor-2-(3-methyl-2-oxo-imidazolidin-1-ylmethyl]-nicotinsäure und Cyclohexan-1,3-dion als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren durch das folgende Formelschema skizziert werden:

[0019] Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Pyridincarbonsäuren sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (II) haben n, A, R, X und Y vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt oder am meisten bevorzugt für n, A, R, X und Y angegeben worden sind. Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (II) sind noch nicht aus der Literatur bekannt und als neue Stoffe Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

[0020] Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (III) hat Z vorzugsweise diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt oder am meisten bevorzugt für Z angegeben worden ist.

[0021] Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (III) sind bekannte organische Synthesechemikalien.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel durchgeführt. Als Reaktionshilfsmittel kommen im allgemeinen die üblichen anorganischen oder organischen Basen oder Säureakzeptoren in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-, -acetate, -amide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydride, -hydroxide oder -alkanolate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrogencarbonat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Natrium- oder Kalium-, -methanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -t-butanolat; weiterhin auch basische organische Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Triptopylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, N-Ethyl-piperidin, N-Methylmorpholin, N-Methylm

Ethyl-morpholin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]-non-5-en (DBN), oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU).

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird gegebenenfalls unter Verwendung eines Dehydratisierungsmittels durchgeführt. Es kommen hierbei die üblichen zur Bindung von Wasser geeigneten Chemikalien in Betracht. Als Beispiele hierfür werden Dicyclohexylcarbodümid, Carbonyl-bis-imidazol und Propanphosphonsäureanhydrid genannt, bevorzugt werden Dicyclohexylcarbodiimid und Propanphosphonsäureanhydrid

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wird vorzugsweise unter Verwendung eines oder mehrerer Verdünnungsmittel durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen vor allem inerte organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methylisobutylketon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

[0025] Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 120°C.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck – im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar – durchzuführen.

[0027] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der Komponenten in einem größeren Überschuss zu verwenden. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird im allgemeinen mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung wird nach üblichen Methoden durchgeführt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

[0028] Man erhält die neuen substituierten Pyridincarbonsäuren der allgemeinen Formel (II), wenn man substituierte Pyridincarbonsäureester der allgemeinen Formel (IV)

in welcher

n, A, R und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,

 R^1 für Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl) oder für Arylalkyl (insbesondere für Benzyl) steht und

X¹ für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

in einem ersten Schritt mit Verbindungen der allgemeinen Formel (V)

M-Y (V)

in welcher

Y die oben angegebene Bedeutung hat und

M für Wasserstoff oder ein Metalläquivalent (insbesondere Lithium, Natrium oder Kalium) steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel umsetzt, und die so erhaltenen Carbonsäureester der allgemeinen Formel (VI)

10

30

45

50

55

60

in einem zweiten Schritt nach üblichen Methoden, in die Carbonsäuren der Formel (II) überführt.

55 [0029] Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Pyridincarbonsäureester sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (IV) haben n, A, R, X vorzugsweise diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt oder am meisten bevorzugt für n, A, R, X angegeben worden sind.

[0030] Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (V) hat Y vorzugsweise diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt, ganz besonders bevorzugt oder am meisten bevorzugt für Y angegeben worden ist. Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (V) sind bekannte organische Synthesechemikalien.

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (II) wird vorzugsweise unter Verwendung eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel durchgeführt. Als Reaktionshilfsmittel kommen im allgemeinen die üblichen anorganischen oder organischen Basen oder Säureakzeptoren in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-, -acetate, -amide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydride, -hydroxide oder -alkanolate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Natrium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Natrium- oder Kalium-, -methanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -t-butanolat; weiterhin auch basische organische Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methylpyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, N-Methyl-piperidin, N-Ethyl-piperidin, N-Methylmorpholin, N-Ethyl-morpholin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), oder 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-en (DBU). Bevorzugt sind Natriumhydrid, Kaliucarbonat und Triethylamin.

[0032] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) wird vorzugsweise unter Verwendung eines oder mehrerer Verdünnungsmittel durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen für den ersten Schritt vor allem inerte organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran (THF) oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N.N-Dimethylformamid (DMF), N.N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Bevorzugt sind Acetonitril, THF und DMF. Als Verdünnungsmittel kommen für den zweiten Schritt vor allem inerte organische Lösungsmittel und deren wässrige Mischungen in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran (THF) oder Ethylenglykoldimethyl- oder diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methylisobutylketon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid. Bevorzugt ist THF und Mischungen aus THF und Wasser.

[0033] Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 120°C, besonders bevorzugt zwischen 20°C und dem Siedepunkt des verwendeten Verdünnungsmittels.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck – im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar – durchzuführen.

[0035] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der Komponenten in einem größeren Überschuss zu verwenden. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird im allgemeinen mehrere Stunden bei der erforderlichen

Temperatur gerührt.

[0036] Die Aufarbeitung wird nach üblichen Methoden durchgeführt, beispielsweise durch Filtration, Umkristallisation oder Chromatographie. (vgl. die Herstellungsbeispiele).

[0037] Die Verbindungen der Formel (VI) können entweder direkt ("in situ") zu den Verbindungen der Formel (II) umgesetzt werden oder vor der weiteren Umsetzung isoliert werden.

5

10

15

35

55

[0038] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

[0039] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z. B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactylocteniurn, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.

[0040] Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

[0041] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z. B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z. B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

[0042] Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauflauf als auch im Nachauflauf-Verfahren.

[0043] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und pilzlichen oder bakteriellen Pflanzenkrankheiten verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

[0044] Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

[0045] Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z. B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

[0046] Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

[0047] Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

[0048] Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

[0049] Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. ge-

brochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel

kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

[0050] Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

[0051] Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

[0052] Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

[0053] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden und/oder mit Stoffen, welche die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessern ("Safenern") zur Unkrautbekämpfung verwendet werden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Es sind also auch Mischungen mit Unkrautbekämpfungsmitteln möglich, welche ein oder mehrere bekannte Herbizide und einen Safener enthalten.

[0054] Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

Acetochlor, Acifluorfen (-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim (-sodium), Ametryne, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Beflubutamid, Benazolin (-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron (-methyl), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop (-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac (-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil (-allyl), Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone (-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron (-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon (-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop (-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron (-methyl), Cloransulam (-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop (-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Dichlorprop (-P), Diclofop (-methyl), Diclosulam, Diethatyl (-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron (-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop (-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop (-isopropyl, -isopropyl-L, -methyl), Flazasulf uron, Florasulam, Fluazifop (-P-butyl), Fluzzolate, Flucarbazone (-sodium), Flufenacet, Flufenpyr, Flumetsulam, Flumiclorac (-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam,

zone (-sodium), Flufenacet, Flufenpyr, Flumetsulam, Flumiclorac (-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen (-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpyrsulfuron (-methyl, -sodium), Flurenol (-butyl), Fluridone, Fluroxypyr (-butoxypropyl, -meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate (-ammonium), Glyphosate (-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop (-ethoxyethyl, -P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz (-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron (-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isox

ron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Ketospiradox, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-) Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulf uron (-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Penoxysulam, Pentoxazone, Pethoxamid, Phen-

fone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Penoxysulam, Pentoxazone, Pethoxamid, Phenmedipham, Picolinafen, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron (-methyl), Profluazol, Profoxydim, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propoxycarbazone (-sodium), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosuliron, Pyraflufen (-ethyl), Pyrazogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron (-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac (-methyl), Pyrithiobac (-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop (-P-ethyl, -P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron (-me-

thyl), Sulfosate, Sulfosulf uron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron (-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron (-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron (-methyl), Tritosulfuron.

[0055] Für die Mischungen kommen weiterhin bekannte Safener in Frage, beispielsweise

AD-67, BAS-145138, Benoxacor, Cloquintocet (-mexyl), Cyometrinil, 2,4-D, DKA-24, Dichlormid, Dymron, Fenclorim, Fenchlorazol (-ethyl), Flurazole, Fluxofenim, Furilazole, Isoxadifen (-ethyl), MCPA, Mecoprop (-P), Mefenpyr (-diethyl), MG-191, Oxabetrinil, PPG-1292, R-29148.

[0056] Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

[0057] Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

[0058] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

[0059] Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

[0060] Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer

bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden, gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

[0061] Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit bestimmten Eigenschaften ("Traits"), die durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese, oder auch durch rekombinante DNA-Techniken erhalten worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

[0062] Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel – auch in Kombination mit anderen agrochemischen Wirkstoffen, besseres Wachstum der Kulturpflanzen, erhöhte Toleranz der Kulturpflanzen gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz der Kulturpflanzen gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

[0063] Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soia, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z. B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinothricin (z. B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z. B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z. B. Mais), StarLink® (z. B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid-tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z. B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinothricin, z. B. Raps), IMI[®] (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS[®] (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z. B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid-resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z. B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

[0064] Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel I bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden, wobei zusätzlich zu der guten Bekämpfung der Unkrautpflanzen die oben genannten synergistischen Effekte mit den transgenen Pflanzen oder Pflanzensorten auftreten. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen.

[0065] Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

[0066] Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

65

60

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

[0067] Eine Mischung aus 1,00 g (3,63 mMol) 6-Triffuormethyl-2-(3-methyl-2-oxo-imidazolidin-1-yl-methyl]-nicotinsäure, 0,41 g (3,63 mMol) Cyclohexan-1,3-dion, 0,90 g (4,35 mMol) Dicyclohexylcarbodümid und 30 ml Acetonitril wird 18 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Dann werden 0,75 g (7,25 mMol) Triethylamin und 0,15 g (1,45 mMol) Trimethylsilylcyanid zu dieser Mischung gegeben und die Reaktionsmischung wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird unter vermindertem Druck eingeengt, der Rückstand mit 10%iger wässriger Natriumcarbonat-Lösung verrührt, mit Diethylether versetzt und filtriert. Die wässrige Phase des Filtrats wird abgetrennt, mit 2 N-Salzsäure angesäuert und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Extraktionslösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeengt und der Rückstand durch präparative HPLC (High Performance Liquid Chromatography) gereinigt.

Man erhält 0,23 g (16% der Theorie) 2-[2-(3-Methyl-2-oxo-imidazolidin-1-ylmethyl)-6-trifluormethyl-pyridin-3-carbo-nyl]-cyclohexan-1,3-dion. LogP = 2,14.

[0068] Analog zu Beispiel 1 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) hergestellt werden.

45

50

55

60

 $\label{the control of Tabelle 1}$ Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)
n steht hierbei jeweils für die Zahl0

| Bsp | | | | | Physikal. | 5 |
|-----|-----------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|--------------|----|
| Nr. | A | X | Y | z | Daten | |
| 2 | CH ₂ | CF ₃ | N—CH ₃ | نْ | logP=2,23 a) | 10 |
| 3 | CH ₂ | CF ₃ | N—CH ₃ | H ₅ C ₂ OH | logP=1,79 a) | 20 |
| 4 | CH ₂ | CF ₃ | N—CH ₃ | H ₃ C OH | logP=1,49 a) | 25 |
| 5 | CH ₂ | CF ₃ | N—CH ₃ | نگ | logP=2,01 a) | 35 |
| L | _1 | | | | | 40 |

| | Bsp | | | | | Physikal. |
|----------|-----|-----------------|---------------------------------|--|--|-------------------------|
| 5 | Nr. | A | X | Y | Z | Daten |
| 10 | 6 | CH₂ | CF ₃ | O-CH ₃ | H ₅ C ₂ OH | logP=1,59 ^{a)} |
| 15 20 | 7 | CH ₂ | CF ₃ | O-CH ₃ | H ₃ C OH | logP=1,36 a) |
| 25 | 8 | CH ₂ | SO ₂ CH ₃ | N CH ₃ | Ů, | |
| 30 | 9 | CH ₂ | SO ₂ CH ₃ | N-CH ₃ | N OH | |
| 35 | 10 | CH ₂ | SO ₂ CH ₃ | O CH ₃ | Ů, | |
| 40 | 11 | CH ₂ | SO ₂ CH ₃ | N CH3 | H ₅ C ₂ OH | |
| 50 | 12 | CH ₂ | CF ₃ | N=N CH ₃ | Ů, | |
| 55 | 13 | CH ₂ | CF ₃ | N=N CH ₃ | H ₅ C ₂ OH | |
| 60 | | · | * | ************************************** | <u>* </u> | |

| Bsp | Ţ | | , | | Physikal. | |
|-----|-----------------|---------------------------------|---------------------|----------------------------------|-----------|----|
| Nr. | A | X | Y | z | Daten | |
| 14 | CH ₂ | SO ₂ CH ₃ | N=N CH ₃ | Ů, | | 5 |
| 15 | CH ₂ | SO ₂ CH ₃ | N=N CH ₃ | H ₅ C ₂ OH | | 15 |
| 16 | CH ₂ | OCH ₃ | O CH ₃ | Ů, | | 20 |
| 17 | CH ₂ | OCH ₃ | N CH ₃ | H ₅ C ₂ OH | | 25 |
| 18 | CH ₂ | Cl | N CH ₃ | Ů, | | 35 |
| 19 | CH ₂ | Cl | CH ₃ | H ₅ C ₂ OH | | 40 |
| 20 | CH ₂ | CF ₃ | N CH ₃ | | | 45 |
| | | | | s | | 50 |

| | Bsp | | | | | Physikal. |
|----|-----|-----------------|-----------------|-------|---------------------------------------|-----------|
| 5 | Nr. | A | X | Y | Z | Daten |
| 10 | 21 | CH ₂ | CF ₃ | N CH3 | NH So ₂ CH ₃ | |
| 15 | | | | | | |

[0069] Die Bestimmung der in der Tabelle angegebenen logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

- (a) Eluenten für die Bestimmung im sauren Bereich: 0,1% wässrige Phosphorsäure, Acetonitril; linearer Gradient von 10% Acetonitril bis 90% Acetonitril entsprechende Messergebnisse sind in Tabelle 1 mit a) markiert.
- (b) Eluenten für die Bestimmung im neutralen Bereich: 0,01-molare wässrige Phosphatpuffer-Lösung, Acetonitril; linearer Gradient von 10% Acetonitril bis 90% Acetonitril entsprechende Messergebnisse sind in Tabelle 1 mit b) markiert.

[0070] Die Eichung erfolgte mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

[0071] Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

Ausgangsstoffe der Formel (II)

Beispiel II-1

20

25

Stufe I

[0072] Eine Mischung aus 6,2 g (62,0 mMol) 1-Methyl-2-oxo-imidazolidin, 2,5 g (62,0 mMol) Natriumhydrid und 100 ml Acetonitril wird 60 Minuten bei 80°C gerührt. Dann werden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) 18,5 g (62,0 mMol) 2-Brommethyl-6-trifluormethyl-nicotinsäure-methylester dazu gegeben und die Reaktionsmischung wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 100 ml Wasser vorsichtig dazu gegeben, dann mit 2 N-Salzsäure angesäuert und mit Methylenchlorid geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand säulenchromatografisch (Kieselgel, Methylenchlorid/Acetonitril, Vol. 9: 1) gereinigt.

Man erhält als zweite Fraktion 3,2 g (13% der Theorie) 6-Trifluormethyl-2-(3-methyl-2-oxo-imidazolidin-1-yl-methyl]-nicotinsäure-methylester.

LogP = 1,99.

Stufe 2

[0073] Eine Mischung aus 2,8 g (8,8 mMol) 6-Trifluormethyl-2-(3-methyl-2-oxo-imidazolidin-1-yl-methyl]-nicotin-säure-methylester, 0,35 g Natriumhydroxid, 50 ml Wasser und 50 ml Tetrahydrofuran wird 18 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Anschließend unter vermindertem Druck wird auf etwa das halbe Volumen eingeengt, dann mit Wasser verdünnt und mit Diethylether geschüttelt. Die wässrige Phase wird abgetrennt, mit 2 N-Salzsäure angesäuert und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Extraktionslösung wird mit Wasser gewaschen und dann unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wird mit Diethylether digeriert und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 1,2 g (43% der Theorie) 6-Trifluormethyl-2-(3-methyl-2-oxo-imidazolidin-1-yl-methyl]-nicotinsäure. LogP = 1,62.

[0074] Analog können beispielsweise auch die in den nachstehenden Tabellen 2 bzw. 3 die Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) bzw. (VI) hergestellt werden.

$$(R)_n$$
 (II)

Tabelle 2

Beispiele für die Verbindungen der Formel (II) (n steht hierbei jeweils für die Zahl 0)

| 5 | Bsp | | | | Physikal. |
|----------|------|-----------------|---------------------------------|-------------------|-----------|
| | Nr. | A | X | Y | Daten |
| 10 15 | II-2 | CH ₂ | CF ₃ | O-CH ₃ | |
| 20 | II-3 | CH₂ | CF ₃ | N CH ₃ | |
| 25 | II-4 | CH ₂ | SO ₂ CH ₃ | N-CH ₃ | |
| 30 35 | II-5 | CH ₂ | CF ₃ | O CH ₃ | |
| 40 | II-6 | CH ₂ | SO ₂ CH ₃ | CH ₃ | |

| Bsp | | | | Physikal. |
|-------|-----------------|---------------------------------|--------------------------|-----------|
| Nr. | A | X | Y | Daten |
| II-7 | CH ₂ | CF ₃ | N=N CH ₃ | |
| II-8 | CH ₂ | SO ₂ CH ₃ | N=N CH ₃ | |
| II-9 | CH ₂ | OCH ₃ | N_CH ₃ | |
| II-10 | CH ₂ | OCH ₃ | O CH ₃ | |
| II-11 | CH ₂ | OCH ₃ | N=N CH ₃ | |
| II-12 | CH ₂ | Cl | N CH ₃ | |
| II-13 | CH ₂ | Cl | O CH ₃ | |
| II-14 | CH ₂ | CI | N=N N-CH ₃ | |
| II-15 | CH ₂ | CN | N CH3 | |

| | Bsp | | | | Physikal. |
|----|-------|-----------------|-----------------|--------------------------|-----------|
| E | Nr. | A | X | Y | Daten |
| 5 | II-16 | CH ₂ | CN | O CH ₃ | |
| 15 | П-17 | CH ₂ | CN | N=N N-CH ₃ | |
| 20 | II-18 | CH ₂ | СН3 | N CH3 | |
| 30 | II-19 | CH ₂ | СН₃ | N CH3 | |
| 35 | II-20 | CH ₂ | CH ₃ | N=N CH ₃ | |

 R^1 $(R)_n$ (VI)

Tabelle 3

Beispiele für die Verbindungen der Formel (VI) (n steht hierbei jeweils für die Zahl 0)

| BspNr. | | | | | Physikal. | 5 |
|--------|-----------------|-----------------|---------------------------------|-------------------|-----------|----|
| | A | \mathbb{R}^1 | x | Y | Daten | |
| VI-1 | CH ₂ | CH ₃ | CF ₃ | N CH ₃ | | 10 |
| | | | | `s—CH₃ | | 15 |
| VI-2 | CH ₂ | CH ₃ | CF ₃ | O-CH ₃ | | 20 |
| VI-3 | CH ₂ | CH ₃ | SO ₂ CH ₃ | N_CH ₃ | | 25 |
| VI-4 | CH ₂ | CH ₃ | CF ₃ | O CH ₃ | | 30 |
| VI-5 | CH ₂ | CH ₃ | SO ₂ CH ₃ | O CH ₃ | | 40 |
| L | <u> </u> | | | | | 45 |

| BspNr. | | | | | Physikal. |
|--------|-----------------|-----------------|---------------------------------|--------------------------|-----------|
| | A | \mathbb{R}^1 | X | Y | Daten |
| VI-6 | CH ₂ | CH ₃ | CF ₃ | N=N CH ₃ | |
| VI-7 | CH ₂ | CH ₃ | SO ₂ CH ₃ | N=N CH ₃ | |
| VI-8 | CH ₂ | CH ₃ | OCH ₃ | ON_CH3 | |
| VI-9 | CH ₂ | CH ₃ | OCH ₃ | O CH ₃ | |
| VI-10 | CH ₂ | CH ₃ | OCH ₃ | O N=N CH ₃ | |
| VI-11 | CH ₂ | CH ₃ | Cl | N CH ₃ | |
| VI-12 | CH ₂ | CH ₃ | Cl | O CH ₃ | |
| VI-13 | CH ₂ | CH ₃ | CI | N=N CH ₃ | |
| VI-14 | CH ₂ | CH ₃ | CN | N CH ₃ | |

| BspNr. | | | | | Physikal. | |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|-----------|----|
| | A | \mathbb{R}^1 | X | Y | Daten | 5 |
| VI-15 | CH ₂ | CH ₃ | CN | O CH ₃ | | 5 |
| VI-16 | CH ₂ | CH ₃ | CN | N=N CH ₃ | | 15 |
| VI-17 | CH ₂ | CH ₃ | CH ₃ | N CH3 | | 20 |
| VI-18 | CH ₂ | CH ₃ | CH ₃ | N CH ₃ | | 30 |
| VI-19 | CH ₂ | CH ₃ | CH ₃ | N=N CH ₃ | | 35 |
| VI-20 | CH ₂ | CH ₃ | CF ₃ | N C ₄ H ₉ -t | | 40 |
| VI-21 | CH ₂ | CH ₃ | CF ₃ | N—CH ₃ | | 50 |
| VI-22 | CH ₂ | CH ₃ | CF ₃ | N | | 55 |

| | BspNr. | | | | | Physikal. |
|----------|--------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-----------|
| 5 | | A | R ¹ | X | Y | Daten |
| | VI-23 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | CF ₃ | O II | |
| 10 | | | | | N—CH ₃ S—CH ₃ | |
| 15 | VI-24 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | CF ₃ | ON_CH ₃ | |
| 20 | | | | | O-CH ₃ | |
| 25 | VI-25 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | SO ₂ CH ₃ | N CH ₃ | |
| 30 35 | VI-26 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | CF ₃ | O CH ₃ | |
| 40 | VI-27 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | SO ₂ CH ₃ | O CH ₃ | |
| 45 | VI-28 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | CF ₃ | N=N CH ₃ | |
| 50 55 | VI-29 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | SO ₂ CH ₃ | N=N CH ₃ | |

| BspNr. | | | | | Physikal. | |
|--------|-----------------|---------------------------------|------------------|---------------------|-----------|----|
| | A | \mathbb{R}^1 | X | Y | Daten | 5 |
| VI-30 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | OCH ₃ | N CH ₃ | | 10 |
| VI-31 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | OCH ₃ | O CH ₃ | | 15 |
| VI-32 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | OCH ₃ | N=N CH ₃ | | 20 |
| VI-33 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | Cl | N CH ₃ | | 30 |
| VI-34 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | Cl | O CH ₃ | | 35 |
| VI-35 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | Cı | N=N CH ₃ | | 45 |
| VI-36 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | CN | N CH3 | | 50 |
| VI-37 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | CN | O CH ₃ | | 55 |
| Ĺ | 1 | | <u> </u> | | <u> </u> | 60 |

| | BspNr. | | | | | Physikal. |
|----------|--------|-----------------|---------------------------------|-----------------|------------------------------------|-------------|
| 5 | | A | R ¹ | X | Y | Daten |
| 10 | VI-38 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | CN | N=N CH ₃ | |
| 15 | VI-39 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | CH ₃ | N CH ₃ | |
| 20 25 | VI-40 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | CH₃ | O CH ₃ | |
| 30 | VI-41 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | CH ₃ | N=N CH ₃ | |
| 35 40 | VI-42 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | CF ₃ | N C ₄ H ₉ -t | |
| 45 | VI-43 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | CF ₃ | N_CH ₃ | |
| 50 | VI-44 | CH ₂ | t-C ₄ H ₉ | CF ₃ | N O | |
| 55 | L | | | | <u> </u> | |

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

60 Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

[0075] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0076] Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach 24 Stunden wird der Boden so mit der Wirk-

stoffzubereitung besprüht, dass die jeweils gewünschte Wirkstoffmenge pro Flächeneinheit ausgebracht wird. Die Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe wird so gewählt, dass in 1000 Liter Wasser pro Hektar die jeweils gewünschte Wirkstoffmenge ausgebracht wird.

[0077] Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100% = totale Vernichtung

[0078] In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1, 2, 3, 4, 5 und 6 bei zum Teil guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z. B. Mais, Soja und Weizen starke Wirkung gegen Unkräuter.

10

5

Beispiel B

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

15

[0079] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0080] Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 bis 15 cm haben so, dass die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, das in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

[**0081**] Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100% = totale Vernichtung

[0082] In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1, 2, 3, 4 und 5 bei weitgehend guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z. B. Mais und Raps, starke Wirkung gegen Unkräuter.

30

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)

 $(R)_n$ (I)

in welcher 45

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

A für gegebenenfalls durch O (Sauerstoff), S (Schwefel), SO oder SO_2 unterbrochenes Alkandiyl oder für α - oder ω -Oxaalkandiyl, α , ω -Dioxaalkandiyl, oder α - oder ω -Thiaalkandiyl oder α , ω -Dithiaalkandiyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht, X für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Dialkylaminosulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht, Y für einen gegebenenfalls durch Hydroxy, Mercapto, Cyano, Halogen, durch jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen,

durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen,

durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkenylthio oder Alkenylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- bzw. Alkinylgruppen,

durch jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkylthio, Cycloalkylalkyl, Cycloalkylalkyl, Cycloalkylalkyl, Cycloalkylalkylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Cycloalkylgruppen und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder

 ${\rm durch\ jeweils\ gegebenenfalls\ durch\ Halogen,\ C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl\ oder\ C_1\text{-}C_4\text{-}Alkoxy\ substituiertes\ Phenyl,\ Phenyloxy,}}$

Phenylthio, Phenylamino, Benzyl, Benzyloxy, Benzylthio oder Benzylamino

substituierten 4- bis 12-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten, monocyclischen oder bicyclischen, Heterocyclus steht, welcher 1 bis 4 Stickstoffatome und gegebenenfalls zusätzlich ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine SO-Gruppierung oder eine SO₂-Gruppierung, 1 bis 3 Oxo-Gruppen (C=O), 1 bis 3 Thioxo-Gruppen (C=S) oder 1 bis 3 Cyanimino-Gruppen (C=N-CN) als Bestandteile des Heterocyclus enthält, über ein Stickstoffatom mit A verknüpft ist und

Z für eine der nachstehenden Gruppierungen steht

$$(R^{1})_{m} \xrightarrow{R^{2}} R^{4} \xrightarrow{R^{5}} R^{5}$$

wobei

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

m für die Zahlen 0 bis 6 steht,

 R^1 für Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für Phenyl steht, oder – für den Fall, dass m für 2 bis 6 steht – gegebenenfalls auch zusammen mit einem zweiten Rest R' für Sauerstoff oder Alkandiyl (Alkylen) mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen steht,

R² für Hydroxy, Formyloxy, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Alkoxy, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfonyloxy, Alkylsulfonyloxy, Alkylsulfonyloxy oder Alkylsulfonyloxy oder Alkylsulfonyloxy oder Alkylsulfonyloxy oder Alkylsulfonyloxy oder Alkylsulfonyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Aryloxy, Arylsulfonylamino, Arylsulfonyl, Arylsulfonyl, Arylsulfonylamino, Arylsulfonylamino, Arylalkoxy, Arylsulfonylaminoloxy, Aryl

R³ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R⁴ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

R⁵ für Hydroxy, Formyloxy, für jeweils gegebenenfalls Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyloxy substituiertes Alkoxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyloxy, Alkylaminocarbonyloxy oder Alkylsulfonyloxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl substituiertes Arylalkoxy, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylalkoxy oder Arylsulfonyloxy mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

R⁶ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

 R^7 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R⁸ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, und

R⁹ für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1

bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,

- einschließlich aller möglichen tautomexen Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und der möglichen Salze bzw. Säure- oder Basen-Addukte der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) –.
- 2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man substituierte Pyridincarbonsäuren der allgemeinen Formel (II)

$$(R)_n$$
 (II)

in welcher

n, A, R, X und Y die oben angegebene Bedeutung haben

– oder reaktionsfähige Derivate hiervon, wie z. B. entsprechende Säurehalogenide, Säurecyanide oder Ester – mit Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

H-Z (III)

in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Dehydratisierungsmittels sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel umsetzt, und gegebenenfalls im Anschluss an die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens an den so erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) im Rahmen der Substituentendefinition Folgeumsetzungen (beispielsweise Substitutions-, Oxidations- oder Reduktionsreaktionen) zur Umwandlung in andere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach üblichen Methoden durchführt.

3. Verbindung der Formel (II)

$$(R)_n$$
 (II)

in welcher

n, A, R, X und Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

4. Verbindung der Formel (VI)

$$(R)_n$$
 (VI)

in welcher 60

n, A, R, X und Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R^1 für $C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl$ oder Benzyl steht.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II) nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man substituierte Pyridincarbonsäureester der allgemeinen Formel (IV)

65

5

20

25

$$(R)_{n} \xrightarrow{\mathbb{N}^{1}} (IV)$$

in welcher

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

n, A, R und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,

 R^1 für Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl) oder für Arylalkyl (insbesondere für Benzyl) steht und

X¹ für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

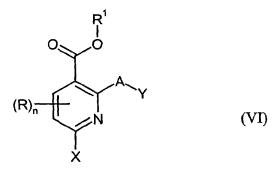
in einem ersten Schritt mit Verbindungen der allgemeinen Formel (V)

M-Y (V)

in welcher

Y die oben angegebene Bedeutung hat und

M für Wasserstoff oder ein Metalläquivalent (insbesondere Lithium, Natrium oder Kalium) steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel umsetzt, und die so erhaltenen Carbonsäureester der allgemeinen Formel (VI)



in einem zweiten Schritt nach üblichen Methoden, in die Carbonsäuren der Formel (II) überführt.

- 6. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäss Anspruch 1.
- 7. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.
- 8. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
- 9. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
- 10. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln.